

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-236439

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

---

(51)Int.Cl. G03H 1/02  
C08F 2/44  
C08F 2/50  
C08F230/04  
C08F291/00  
C08G 65/08  
G03F 7/004  
G03F 7/028  
G03F 7/032

---

(21)Application number : 2001-033716

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.2001

(72)Inventor : OTAKI HIROYUKI  
YOSHIHARA TOSHIO

---

## (54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING AND PHOTSENSITIVE MEDIUM FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a volume hologram recording material, a recording medium and a volume hologram which are excellent not only in the hologram recording performance but in various kinds of physical properties such as heat resistance, toughness and softness.

SOLUTION: The photosensitive composition for volume hologram recording contains organic-inorganic hybrid polymers which are prepared by copolymerization of organic metal compounds expressed by general formula (1):  $R_mM(OR')_n$  and organic monomers having ethylenically unsaturated double bonds as the structural components of the main chains, and/or their hydrolyzed polymerization condensation products photopolymerizable compounds and a photopolymerization initiator. In the formula, M is a metal atom, R is a group having ethylenic double bonds, R' is an alkyl group and  $m+n$  is the valence of the metal M.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Organic-inorganic hybrid polymer to which it comes to carry out copolymerization of the organometallic compound written by the following general formula (1) at least as a principal chain constituent, and the organic monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond and/or its hydrolysis polycondensation object, a photopolymerization nature compound, and the photosensitive constituent for volume mold hologram record characterized by containing a photopolymerization initiator.

$R_mM(OR')_n$  General formula (1)

(In the above-mentioned formula, a metal atom and R of M may be the same, or you may differ, and the ethylene nature double bond content radical of carbon numbers 1-10 and R' may be the same, or you may differ, the alkyl group of carbon numbers 1-10 is expressed, and  $m+n$  is the valence of Metal M,  $m \geq 1$ , and  $n \geq 1$ .)

[Claim 2] Furthermore, the photosensitive constituent for volume mold hologram record according to claim 1 characterized by containing the organometallic compound written by the following general formula (2).

$M'R''n'$  General formula (2)

(In the above-mentioned formula, M' of a metal atom and R'' may be the same, or you may differ, and it is a halogen, a with a carbon number of ten or less alkyl group, an alkoxyl group, an acyloxy radical, or hydroxyl, and, as for these radicals, all or a part may be replaced by the chelate ligand.) n' is the valence of metal M'.

[Claim 3] The photosensitive constituent for volume mold hologram record according to claim 1 characterized by said hydrolysis polycondensation object being a hydrolysis polycondensation object with the organometallic compound written by said organic-inorganic hybrid polymer and/or its hydrolysis polycondensation object, and the following general formula (2).

$M'R''n'$  General formula (2)

(In the above-mentioned formula, M' of a metal atom and R'' may be the same, or you may differ, and it is a halogen, a with a carbon number of ten or less alkyl group, an alkoxyl group, an acyloxy radical, or hydroxyl, and, as for these radicals, all or a part may be replaced by the chelate ligand.) n' is the valence of metal M'.

[Claim 4] furthermore, claims 1-3 characterized by containing sensitizing dye -- the photosensitive constituent for volume mold hologram record given in either.

[Claim 5] claims 1-4 characterized by for said photopolymerization nature compound being a compound which has the ethylene nature partial saturation double bond in which addition polymerization is possible, and said photopolymerization initiator being an optical radical polymerization initiator -- the photosensitive constituent for volume mold hologram record given in either.

[Claim 6] claims 1-4 characterized by for said photopolymerization nature compound being the monomer in which cationic polymerization is possible, and said photopolymerization initiator being an optical cationic initiator -- the photosensitive constituent for volume mold hologram record given in either.

[Claim 7] said claims 1-6 -- the photosensitive medium for volume mold hologram record characterized by preparing the coat of the photosensitive constituent for volume mold hologram record given in either on a base material.

[Claim 8] the photosensitive medium for volume mold hologram record characterize by prepare the volume mold hologram record ingredient layer which contain at least the hydrolysis polycondensation object, the photopolymerization nature compound, and the photopolymerization initiator of the organic - inorganic hybrid polymer to which it come to carry out copolymerization of the organometallic compound write by the following general formula (1) at least as a principal chain constituent, and the organic monomer which have

12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

an ethylene nature partial saturation double bond on a base material.

$\text{R}_m\text{M}(\text{OR}')_n$  General formula (1)

(In the above-mentioned formula, a metal atom and R of M may be the same, or you may differ, and the ethylene nature double bond content radical of carbon numbers 1-10 and R' may be the same, or you may differ, the alkyl group of carbon numbers 1-10 is expressed, and  $m+n$  is the valence of Metal M,  $m \geq 1$ , and  $n \geq 1$ .)

[Claim 9] The hydrolysis polycondensation object contained in said volume mold hologram record ingredient layer is a photosensitive medium for volume mold hologram record according to claim 8 characterized by being a hydrolysis polycondensation object with the organometallic compound written by said organic-inorganic hybrid polymer and/or its hydrolysis polycondensation object, and the following general formula (2).

$\text{M}'\text{R}''\text{n}'$  General formula (2)

(In the above-mentioned formula, M' of a metal atom and R'' may be the same, or you may differ, and it is a halogen, a with a carbon number of ten or less alkyl group, an alkoxyl group, an acyloxy radical, or hydroxyl, and, as for these radicals, all or a part may be replaced by the chelate ligand.) n' is the valence of metal M'.

[Claim 10] The photosensitive medium for volume mold hologram record according to claim 8 or 9 by which said volume mold hologram record ingredient layer is further characterized by containing sensitizing dye.

[Claim 11] claims 8-10 characterized by for said photopolymerization nature compound being a compound which has the ethylene nature partial saturation double bond in which addition polymerization is possible, and said photopolymerization initiator being an optical radical polymerization initiator -- the photosensitive medium for volume mold hologram record given in either.

[Claim 12] claims 8-10 characterized by for said photopolymerization nature compound being the monomer in which cationic polymerization is possible, and said photopolymerization initiator being an optical cationic initiator -- the photosensitive medium for volume mold hologram record given in either.

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the volume mold hologram produced using the new photosensitivity constituent which can record a volume mold hologram, the volume mold hologram record medium using it, and the record medium concerned.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a photosensitive constituent for manufacturing a volume mold hologram, only Omni deck SUSHIRIZU of Du Pont is marketed on mass production level. Although this ingredient uses a radical polymerization monomer, a binder polymer, an optical radical polymerization initiator, and sensitizing dye as a principal component, the refractive-index difference of a radical polymerization monomer and a binder polymer is used. That is, if interference exposure of this photosensitive constituent formed in the shape of a film is carried out, a radical polymerization will be started in a part with a strong light, the concentration gradient of a radical polymerization monomer will be made in connection with it, and the spreading diffusion of a radical polymerization monomer will happen from a part with a weak light to a strong part. As a result, according to the strength of the light of an interference light, the roughness and fineness of a radical polymerization monomer are made, and it appears as a difference of a refractive index. The problem is pointed out to thermal resistance and transparency although it is the most powerful as a photopolymer for volume mold holograms to which the current situation of this ingredient system is reported.

[0003] Moreover, the ingredient system which used a radical polymerization and cationic polymerization together is reported. For example, in patent No. 2873126, the system which used the cationic polymerization nature monomer with a refractive index smaller than the monomer and this radical polymerization nature monomer which have a diaryl fluorene frame as a high refractive-index radical polymerization nature monomer is indicated. By this system, at the time of hologram exposure, a high refractive-index component carries out a polymerization by the radical polymerization, and, subsequently an image is fixed by cationic polymerization by fixation exposure.

[0004] Moreover, the ingredient system using cationic polymerization is indicated by for example, the USP5759721 grade. although there is an advantage that there is no oxygen inhibition in a radical polymerization system, by this ingredient system -- the sensibility (Photospeed) of cationic polymerization - - bad -- moreover, a long wave -- the problem of difficulty in giving sensibility is in a long field.

[0005] Moreover, the ingredient system which used together the mineral matter network and the photopolymerization nature monomer is indicated by patent No. 2953200. Although there is an advantage that a large refractive-index difference with the organic monomer of photopolymerization nature can be taken while excelling in thermal resistance, pair environment nature, and mechanical strength in using as a binder the inorganic material which can form a network Since the hologram record film formed by this ingredient system does not have the good compatibility of the problem that it is weak and rather inferior to flexibility, processing suitability, and coating fitness, and an inorganic binder and an organic monomer, there is a problem that it is difficult to prepare a uniform coating ingredient.

[0006] By introducing an organic radical all over a mineral matter network, flexibility is given to an inorganic binder and improving the brittleness of hologram record film is also indicated by this patent No. 2953200. However, hydrolysis and introducing an organic radical all over an inorganic network by carrying out a polycondensation are only indicated in the organometallic compound which has the functional group in which the organometallic compound or the organic monomer which has the organic section in a side chain, and polymerization of this patent No. 2953200 are possible. That is, since according to disclosure of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



this patent No. 2953200 the inorganic network-of-network structure itself is constituted by the chain which the inorganic compound connected mutually and an organic radical is only introduced into inorganic network-of-network structure as a pendant-like side chain, upright structure of an inorganic network is not changed intrinsically.

[0007] Moreover, although the ingredient which distributed the ultra-fine particle to the solid-state matrix was indicated as a hologram record ingredient in the \*\* table No. 508783 [ 2000 to ], the fluidity needed to be given to the matrix, solid nature is bad and there was a problem.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although various ingredient systems are indicated in order to form volume mold hologram record film, if the application to a field with an extensive optical element etc. is put into a visual field, it is not enough, and the ingredient system which fully fills many engine performance including physical properties, such as not only hologram record engine performance, such as a refractive-index difference, sensibility, and transparency, but thermal resistance, film reinforcement, pair environment nature, mechanical strength, flexibility, processing suitability, coating fitness, etc., is demanded.

[0009] This invention is finished in view of the above-mentioned actual condition, and is to offer the volume mold hologram record medium using a hologram record ingredient and it excellent in many engine performance, and a volume mold hologram.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the photosensitive constituent for volume mold hologram record offer by this invention be characterize by contain organic-inorganic hybrid polymer to which it come to carry out copolymerization of the organometallic compound write by the following general formula (1) at least as a principal chain constituent, and the organic monomer which have an ethylene nature partial saturation double bond and/or its hydrolysis polycondensation object, a photopolymerization nature compound, and a photopolymerization initiator.

[0011]  $R_mM(OR')_n$  General formula (1)

(In the above-mentioned formula, a metal atom and R of M may be the same, or you may differ, and the ethylene nature double bond content radical of carbon numbers 1-10 and R' may be the same, or you may differ, the alkyl group of carbon numbers 1-10 is expressed, and  $m+n$  is the valence of Metal M,  $m \geq 1$ , and  $n \geq 1$ .)

[0012] After applying the photosensitive constituent for volume mold hologram record which contains above-mentioned organic-inorganic hybrid polymer or its above-mentioned partial hydrolysis polycondensation object as a binder polymer on a base material, hydrolysis, The photosensitive constituent for volume mold hologram record which carries out a polycondensation or contains the hydrolysis condensate of organic-inorganic hybrid polymer is applied on a base material, by making it dry, the hologram record ingredient layer excellent in many engine performance is formed, and the photosensitive medium for volume mold hologram record is obtained.

[0013] Thus, the photosensitive medium for volume mold hologram record of this invention obtained The hydrolysis polycondensation object of organic-inorganic hybrid polymer to which it comes to carry out copolymerization of the organometallic compound written by the following general formula (1) at least as a principal chain constituent, and the organic monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond, It is characterized by preparing the volume mold hologram record ingredient layer which contains a photopolymerization nature compound and a photopolymerization initiator at least on a base material.

[0014]  $R_mM(OR')_n$  General formula (1)

(In the above-mentioned formula, a metal atom and R of M may be the same, or you may differ, and the ethylene nature double bond content radical of carbon numbers 1-10 and R' may be the same, or you may differ, the alkyl group of carbon numbers 1-10 is expressed, and  $m+n$  is the valence of Metal M,  $m \geq 1$ , and  $n \geq 1$ .)

[0015] And the hologram record ingredient layer of the photosensitive medium for volume mold hologram record concerning this invention produces an interference fringe by interference exposure, and turns into a hologram layer, and a volume mold hologram is obtained.

[0016] In this invention, although organic-inorganic hybrid polymer and/or its hydrolysis polycondensation object are used as a binder polymer, since the thing of a refractive index high as this organic-inorganic hybrid polymer can be selected, it is possible to take a large refractive-index difference with a photopolymerization nature compound, and a volume mold hologram with the large amount of refractive-index modulations ( $\Delta n$ ) is obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0017] Moreover, the hologram record ingredient layer which carried out coating of the photosensitive constituent for volume mold hologram record concerning this invention, and formed it on the base material film, and the hologram layer which perform interference exposure there, is made to produce an interference fringe, and are obtained have taken the structure to which other components, such as a photopolymerization nature component and a photopolymerization initiator, entered the gap of the network structure formed with the hydrolysis polycondensation object of organic-inorganic hybrid polymer. Therefore, since the flexible part is inserted into the chain which forms the network structure, it has the flexibility which an organic polymer has as film physical properties, the toughness which inorganic polymer has, and thermal resistance, and excels in processing suitability practically.

[0018] This invention sets like 1 voice and the photosensitive constituent for volume mold hologram record is characterized by containing the organometallic compound written by the following general formula (2).

[0019]  $M'R''n'$  General formula (2)

(In the above-mentioned formula,  $M'$  of a metal atom and  $R''$  may be the same, or you may differ, and it is a halogen, a with a carbon number of ten or less alkyl group, an alkoxyl group, an acyloxy radical, or hydroxyl, and, as for these radicals, all or a part may be replaced by the chelate ligand.)  $n'$  is the valence of metal  $M'$ .

[0020] moreover, another voice -- it sets like and the hydrolysis polycondensation object with the organometallic compound with which the photosensitive constituent for volume mold hologram record is written as said hydrolysis polycondensation object by said organic-inorganic hybrid polymer and/or its hydrolysis polycondensation object, and the above-mentioned general formula (2) is blended.

[0021] such voice -- in producing the photosensitive medium for volume mold hologram record using the photosensitive constituent for volume mold hologram record which belongs like, said volume mold hologram record ingredient layer contains as a binder a hydrolysis polycondensation object with the organometallic compound written by said organic-inorganic hybrid polymer and/or its hydrolysis polycondensation object, and the above-mentioned general formula (2).

[0022] By blending the above-mentioned organometallic compound, the refractive-index difference of a binder and a photopolymerization nature compound can be raised. Moreover, it not only gathers the refractive index of a binder, but an organometallic compound is effective in raising membranous toughness and thermal resistance in order to form a network with organic-inorganic hybrid polymer.

[0023]

[Embodiment of the Invention] The photosensitive constituent for volume mold hologram record offered by this invention Organic-inorganic hybrid polymer to which it comes to carry out copolymerization of the organometallic compound written by the following general formula (1) at least as a principal chain constituent, and the organic monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond, and/or its hydrolysis polycondensation object, A photopolymerization nature compound and a photopolymerization initiator are contained as an indispensable component, and other components, such as an organometallic compound and sensitizing dye, are contained if needed.

[0024]  $RmM(OR')n$  General formula (1)

(In the above-mentioned formula, a metal atom and  $R$  of  $M$  may be the same, or you may differ, and the ethylene nature double bond content radical of carbon numbers 1-10 and  $R'$  may be the same, or you may differ, the alkyl group of carbon numbers 1-10 is expressed, and  $m+n$  is the valence of Metal  $M$ ,  $m \geq 1$ , and  $n \geq 1$ .)

[0025] After applying the photosensitive constituent for volume mold hologram record which contains above-mentioned organic-inorganic hybrid polymer or its above-mentioned partial hydrolysis polycondensation object as a binder polymer on a base material, hydrolysis and the photosensitive constituent for volume mold hologram record which carries out a polycondensation or contains the hydrolysis condensate of organic - inorganic hybrid polymer are applied on a base material, and the hologram record ingredient layer excellent in many engine performance is obtained by making it dry.

[0026] Organic-inorganic hybrid polymer is the following general formula (1) at least as a principal chain constituent.

$RmM(OR')n$  General formula (1)

(-- in the above-mentioned formula, a metal atom and  $R$  of  $M$  may be the same, or you may differ, and the ethylene nature double bond content radical of carbon numbers 1-10 and  $R'$  may be the same, or you may differ, the alkyl group of carbon numbers 1-10 is expressed, and  $m+n$  is the valence of Metal  $M$ ,  $m \geq 1$ , and  $n \geq 1$ .) -- the copolymer to which it comes to carry out copolymerization of the organometallic compound written and the organic monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond -- it is a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

random copolymer preferably.

[0027] In a general formula (1), Si, Ti, Zr, Zn, In, Sn, aluminum, Se, etc. are used as a metal atom M, for example. As a compound in the case of using Si as a metal, vinyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, BINIRUTORI butoxysilane, a vinyl triaryl oxy-silane, a vinyl tetra-ethoxy silane, a vinyl tetramethoxy silane, acryloxypropyltrimethoxysilane, methacryloxy propyl trimethoxysilane, etc. are illustrated.

[0028] Moreover, as an organic monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond, although an acrylic acid, acrylic ester, a methacrylic acid, and methacrylic ester are illustrated, it is not limited to these.

[0029] Organic-inorganic hybrid polymer can be manufactured by carrying out the addition polymerization reaction of the ethylene nature double bond content radical of the organometallic compound expressed with a general formula (1), and the ethylene nature partial saturation double bond of an organic monomer by the general approach. For example, an organometallic compound and an organic monomer are supplied to solvents, such as alcohols, such as ester, such as ketones, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and a xylene, an acetone, and methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, a methanol, ethanol, and isopropanol, and after carrying out a radical polymerization, adding and heating polymerization initiators, such as a benzoyl peroxide and azo-isobutyro-dinitrile, further, organic - inorganic hybrid polymer can be manufactured by removing a solvent.

[0030] Hydrolysis, the molecule with which organic-inorganic hybrid polymers differ when a polycondensation is carried out, or the organometallic compound part of the same intramolecular constructs a bridge by the sol-gel reaction in this organic - inorganic hybrid polymer, and a network (network structure) is formed. This network structure is constituted by the chain of the principal chain component of the organometallic compound origin, and the principal chain component of the organic monomer origin. Therefore, it differs from the inorganic binder polymer of the patent No. 2953200 disclosure which introduces only an inorganic compound in the shape of a pendant by using an organic radical as a side chain on the network which carried out the chain structurally. Since the flexible part is inserted into the chain which constitutes a network, organic-inorganic hybrid polymer It has the toughness and thermal resistance which inorganic polymer has with the flexibility which an organic polymer has as film physical properties, and excels in processing suitability more practically compared with the thing of the patent No. 2953200 disclosure.

[0031] Moreover, organic-inorganic hybrid polymer can select an ingredient with a high refractive index compared with the conventional organic polymer binder. There is the amount of refractive-index modulations ( $\Delta n$ ) calculated by the Kogelnik theory by one of the indexes of the hologram engine performance. Although  $\Delta n$  shows the refractive-index difference in the refractive-index distribution formed according to the interference light which carried out incidence into a sensitized material, it becomes the outstanding hologram, so that this  $\Delta n$  is large. Since a large refractive-index difference with the photopolymerization nature compound as a refractive-index modulation component later mentioned by selecting organic-inorganic hybrid polymer as a binder with a refractive index higher than the conventional organic polymer binder can be taken, the amount of refractive-index modulations ( $\Delta n$ ) calculated by the Kogelnik theory becomes large, and is advantageous in respect of the engine performance.

[0032] Furthermore, since organic-inorganic hybrid polymer contains the principal chain constituent guided from an organic monomer, its compatibility over a photopolymerization nature compound is good, and it tends to prepare the photosensitive constituent for volume mold hologram record in uniform coating liquid compared with the case where an inorganic compound is used as a binder.

[0033] the photosensitive constituent for volume mold hologram record of this invention -- \*\*\*\* with said organic-inorganic hybrid polymer partial as a binder polymer -- a perfect hydrolysis condensate -- you may use -- organic-inorganic hybrid polymer -- the -- mixture with partial or a full hydrolysis condensate may be used.

[0034] According to an application, said organic-inorganic hybrid polymer and various organic polymers may be mixed and used for the photosensitive constituent for volume mold hologram record of this invention as a binder polymer. As an organic polymer, for example Polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, or those partial hydrolysates, Polyvinyl acetate or its partial hydrolysate, polyvinyl alcohol, or its partial acetal ghost, Triacetyl cellulose, polyisoprene, polybutadiene, polychloroprene, Silicone rubber, polystyrene, a polyvinyl butyral, polychloroprene, A polyvinyl chloride, chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, Polly N-vinylcarbazole, or its derivative, Polly N-vinyl pyrrolidone or its derivative, the copolymer of styrene and a maleic anhydride, or its half-ester, The copolymer which uses at least one of the copolymerizable monomer groups, such as an acrylic acid, acrylic ester, a methacrylic acid,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

methacrylic ester, acrylamide, acrylic nitril, ethylene, a propylene, a vinyl chloride, and vinyl acetate, as a polymerization component can be illustrated.

[0035] Furthermore, since the refractive-index difference of a binder and a photopolymerization nature compound is raised, the organometallic compound written by the following general formula (2) can also be added to the photosensitive constituent for volume mold hologram record.

[0036] M'R''n' General formula (2)

(In the above-mentioned formula, M' of a metal atom and R'' may be the same, or you may differ, and the halogen and ten or less carbon number, it is four or less alkyl group, an alkoxyl group, an acyloxy radical, or hydroxyl preferably, and, as for these radicals, all or a part may be replaced by the chelate ligand.) n' is the valence of metal M'.

[0037] In a general formula (2), Si, Ti, Zr, Zn, In, Sn, aluminum, Se, etc. are used as metal atom M', for example. In using combining the binder of a high refractive-index mold, and the photopolymerization nature compound of a low refractive-index mold, in order to raise both refractive-index difference, as for a metal (M'), it is desirable to use a thing with the highest possible refractive index. As such metallic compounds, for example Trimethoxy aluminum, TORIE -- an ibis -- sial minium, triisopropoxy aluminum, and Tori n-propoxy aluminum -- Tori n-butoxy aluminum, Tori sec-butoxy aluminum, Tori tert-butoxy aluminum, a tetramethoxy zirconium, A tetra-ethoxy zirconium, a tetra-isopropoxy zirconium, Tetra-n-butoxyzirconium, tetra-sec-butoxyzirconium, Tetra-tert-butoxyzirconium, tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, Tetrakisopropoxy titanium, tetra-n-propoxytitanium, tetra-n-butoxytitanium, Tetra-sec-butoxytitanium, tetra-tert-butoxytitanium, these, an acetylacetone, an ethyl acetoacetate, alkanolamines, glycols or a complex with those derivatives, etc. can be illustrated.

[0038] When the organometallic compound written by the general formula (2) is added to the photosensitive constituent for volume mold hologram record, it is effective in it not only gathering the refractive index of a binder, but raising membranous toughness and thermal resistance by the sol gel reaction, under existence of water and an acid catalyst, in order to form a network with the above-mentioned organic-inorganic hybrid polymer.

[0039] Although the organometallic compound expressed with organic-inorganic hybrid polymer and a general formula (2) usually forms the network where both are intermingled hydrolysis and by carrying out a polycondensation after mixing both, since it carries out the partial hydrolysis polycondensation of either or both, it is mixed theoretically, and it is still more possible after mixing to form hydrolysis and the network where both are intermingled also by carrying out a polycondensation.

[0040] A photopolymerization nature compound is a component (refractive-index modulation component) for modulating the refractive index of the strong exposure section and forming an interference fringe at the time of interference exposure. The refractive index of the polymer which is made to carry out the polymerization of the photopolymerization nature compound concerned, and is obtained as a photopolymerization nature compound uses that from which the hydrolysis polycondensation object and refractive index of the above-mentioned organic - inorganic hybrid polymer differ, and the thing from which both refractive-index difference becomes 1.0 or more preferably.

[0041] As a photopolymerization nature compound, an optical radical polymerization nature compound and an optical cationic polymerization nature compound can be used. The compound which has the ethylene nature partial saturation double bond in which at least one addition polymerization is possible as an optical radical polymerization nature compound is mentioned, for example, unsaturated carboxylic acid and its salt, the ester of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound, and the amide connective of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound are mentioned.

[0042] As an example, the monomer of the ester of the following unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound is mentioned. namely, as a monomer of acrylic ester Ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, the TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol triacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, a sorbitol thoria chestnut rate, Sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, Sorbitol hexa acrylate, Tori (acryloyloxyethyl) isocyanurate, Polyester acrylate oligomer, 2-phenoxy ethyl acrylate, 2-phenoxy ethyl methacrylate, phenol ethoxy rate monoacrylate, 2-(p-chloro phenoxy) ethyl acrylate, p-chlorophenyl acrylate, Phenyl acrylate, 2-phenylethyl acrylate, the ether of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



bisphenol A (2-acrylic oxy-ethyl), There are ethoxylated bisphenol A diacrylate, 2-(1-naphthyloxy) ethyl acrylate, o-biphenyl methacrylate, o-biphenyl acrylate, etc.

[0043] Furthermore, as a monomer of methacrylic ester Tetramethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, hexanedioldimethacrylate, Pentaerythritol dimethacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, Pentaerythritol tetra-methacrylate, dipentaerythritol dimethacrylate, Dipentaerythritol hexamethacrylate, sorbitol trimethacrylate, Sorbitol tetra-methacrylate, screw-[p-(3-metacryloxy-2-hydroxy propoxy) phenyl] dimethylmethane, Screw - [p - (there are an acrylic oxyethoxy phenyl) dimethylmethane, 2, and 2-screw-(4-methacryloyloxy phenyl) propane, methacrylic-acid-2-naphthyl, etc.)

[0044] As an optical cationic polymerization nature compound, the cyclic ether represented by an epoxy ring and the oxetane ring, thioether, and vinyl ether are mentioned. As an example, when an epoxy ring content compound is mentioned, there are polyalkylene glycol diglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, JIGURISE roll triglycidyl ether, diglycidyl hexahydro phthalate, trimethylol propane diglycidyl ether, allyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, cyclohexene oxide, etc.

[0045] It is desirable to use that to which a refractive-index difference with organic-inorganic hybrid polymer becomes as large as possible after interference exposure as a photopolymerization nature compound. The refractive index of organic-inorganic hybrid polymer and its hydrolysis polycondensation object Since a refractive index becomes very small in are different with a metal component and using an organic silicon compound as an organometallic compound of a general formula (1) Since a refractive index becomes very large in it is desirable to use a photopolymerization nature compound as much as possible with a large refractive index rather than it and using an organic titanium compound and an organic zirconium compound as an organometallic compound of a general formula (1) It is more desirable than it to use a photopolymerization nature compound with a refractive index small as much as possible.

[0046] In this invention, since it is easy to select organic-inorganic hybrid polymer of a high refractive index as a binder polymer, by using a photopolymerization nature compound with a low refractive index combining organic-inorganic hybrid polymer of such a high refractive index, a large refractive-index difference can be taken and it is especially desirable. :polyethylene-glycol monoacrylate which can illustrate a with a following refractive indexes of 1.49 or less photopolymerization nature compound as a photopolymerization nature compound with a small refractive index, Polyethylene-glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, hexanediol diacrylate, Aliphatic series system monomers, such as pentaerythritol tetraacrylate; It reaches. 1H, 1H, 2H, and 2H-heptadeca fluoro DESHIRU methacrylate (bis-coat 17FM; product made from the Osaka organic chemistry), 1H, 1H, 5H-octafluoropentyl methacrylate (bis-coat 8FM; product made from the Osaka organic chemistry), 2-(perfluoro-3-methylbutyl) ethyl methacrylate (M-3420; Daikin make), 2-(perfluoro DESHIRU) ethyl methacrylate (M-2020; Daikin make), 3 -(1H, 1H, and 9H-hexa deca fluoro NONIROKISHI)- Fluorine-containing monomers, such as 1,2-epoxypropane (E-5844; Daikin make), 1, and 4-bis(2', 3'-epoxy propyl)-perfluoro-n-butane (E-7432; Daikin make).

[0047] It is possible to also use the thing the oligomer type of a compound and polymer type illustrated above as a photopolymerization nature compound.

[0048] A photopolymerization initiator is used in order to start or promote the polymerization by interference exposure of a photopolymerization nature compound, according to the format of a polymerization reaction, is suitably chosen from an optical radical polymerization initiator, an optical cationic initiator, etc., and is used.

[0049] As an optical radical polymerization initiator, 1, 3-JI (t-butyl dioxy carbonyl) benzophenone, 3, 3', 4, a 4'-tetrakis (t-butyl dioxy carbonyl) benzophenone, N-phenylglycine, 2 and 4, 6-tris (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 3-phenyl-5-iso oxazolone, 2-mercaptobenzimidazole, and imidazole dimers can be illustrated.

[0050] As an optical cationic initiator, a mixed aromatic series diazonium salt, aromatic series iodonium salt, aromatic series sulfonium salt, aromatic series phosphonium salt, and ligand metal salt (eta(eta6-benzene)5-cyclopentadienyl), for example, iron, (II) silanol-aluminum complex etc. can be illustrated.

[0051] As for a photopolymerization initiator, it is desirable that decomposition processing is carried out after hologram record from a viewpoint of stabilization of the recorded hologram. For example, since an initiator is easily decomposed by carrying out UV irradiation if it is in an organic peroxide system, it is desirable.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0052] Although the laser light from visible laser light (458nm, 488nm, 514.5nm), for example, an Ar ion laser, krypton ion laser (647.1nm), an YAG laser (532nm), etc. is used for record of a hologram, sensitizing dye can be added as an object which raises the sensibility in each laser light wave length.

[0053] As sensitizing dye, thio pyrylium salt system coloring matter, merocyanine system coloring matter, quinoline system coloring matter, styryl quinoline system coloring matter, keto coumarin system coloring matter, thoxanthene system coloring matter, a xanthene dye, oxo-Norian system coloring matter, cyanine system coloring matter, rhodamine system coloring matter, pyrylium salt system coloring matter, etc. are illustrated. When high transparency like an optical element is required, as for the sensitizing dye which has absorption wavelength to a light field, what becomes colorlessness by decomposition etc. by the after process after hologram record, and heating and UV irradiation is desirable.

[0054] the organic-inorganic hybrid polymer 100 weight section whose photopolymerization nature compound is a binder polymer -- receiving -- the 10 - 1000 weight section -- it is preferably used at a rate of the 10 - 100 weight section.

[0055] a photopolymerization initiator -- the binder polymer 100 weight section -- receiving -- 1 - 10 weight section -- it is preferably used at a rate of 5 - 10 weight section.

[0056] the organometallic compound of the general formula (2) blended if needed -- the binder polymer 100 weight section -- receiving -- the 10 - 100 weight section -- it is preferably used at a rate of 20 - 70 weight section.

[0057] sensitizing dye -- the binder polymer 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 1 weight section -- it is preferably used at a rate of the 0.01 - 0.5 weight section.

[0058] Each ingredient which was described above An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, A cyclohexanone, benzene, toluene, a xylene, chlorobenzene, A tetrahydrofuran, methyl cellosolve, ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, ethyl acetate, 1,4-dioxane, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, chloroform, a methanol, ethanol, isopropanol, etc. by dissolving in those partially aromatic solvents The coating liquid as a photosensitive constituent for volume mold hologram record concerning this invention can be prepared. However, when a photopolymerization nature compound is liquefied in ordinary temperature, the amount of the coating solvent used can be reduced and it may be unnecessary at all in a coating solvent.

[0059] The above-mentioned coating liquid is applied to a suitable base material film by approaches, such as a spin coater, a gravure coating machine, a comma coating machine, and a bar coating machine. The thickness of a volume mold hologram ingredient layer is preferably good to be referred to [ 1-100-micrometer ] as 10-40 micrometers.

[0060] As a base material film of the photosensitive medium for volume mold hologram record It is what has transparency. A polyethylene film, a polypropylene film, A polyfluoroethylene system film, a polyvinylidene fluoride film, a polyvinyl chloride film, A polyvinylidene chloride film, an ethylene-vinyl alcohol film, A polyvinyl alcohol film, a polymethylmethacrylate film, A polyether sulphone film, a polyether ether ketone film, A polyamide film, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization film, Resin, such as polyester film, such as a polyethylene terephthalate film, and a polyimide film, is illustrated, and 2-200 micrometers is 10-50 micrometers preferably as thickness.

[0061] The hydrolysis polycondensation reaction (sol gel reaction) of the photosensitive constituent for volume mold hologram record is the timing of the arbitration after applying, and the front stirrup applied to a base material film can advance, and it can make it complete easily -10 degrees C - 35 degrees C under existence of the water of optimum dose by leaving it at 0 degree C - 25 degrees C preferably for 15 minutes to 12 hours.

[0062] It is desirable to use a catalyst in the above-mentioned hydrolysis polycondensation. As a catalyst, acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, or an acetic acid, are desirable, and 0.001-20.0 Ns of these acids can be preferably used as an about [ 0.005-5.0N ] water solution.

[0063] The photosensitive medium for volume mold hologram record carries out coating of the coating liquid of the photosensitive constituent for volume mold hologram record to a base material film, hydrolysis and after carrying out a polycondensation, it fully dries the coating film, and it is obtained by forming the coat (volume mold hologram record ingredient layer) of the photosensitive constituent for volume mold hologram record.

[0064] Moreover, the photosensitive medium for volume mold hologram record is obtained also by carrying out coating of the coating liquid of the photosensitive constituent for volume mold hologram record to a suitable base material film, and making it dry it selectively or thoroughly, after carrying out a polycondensation, hydrolysis and.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0065] Beforehand, it hydrolyzes, and since the polycondensation of the organic-inorganic hybrid polymer which is a binder polymer is carried out, it may be mixed with other ingredients.

[0066] When using the organometallic compound of a general formula (2) as an auxiliary binder, since it hydrolyzes and the polycondensation of the organometallic compound is carried out to organic-inorganic hybrid polymer, you may mix with other ingredients. Furthermore, as a modification, since it partial-hydrolyzes and the polycondensation of both organic-inorganic hybrid polymer, and both [ one side or ] is carried out independently beforehand, they may be mixed with other components, coating liquid may be prepared, and a polycondensation may be thoroughly carried out after coating.

[0067] The catalyst of hydrolysis, water required for a polycondensation reaction and an acid, alkali, etc. may be blended into a solvent at each ingredient and coincidence, and may be added later. For example, when you may add in coating liquid just before coating when performing hydrolysis and a polycondensation after coating, and performing hydrolysis and a polycondensation before coating, just before performing hydrolysis and a polycondensation reaction, you may add.

[0068] Moreover, when adhesiveness is in the volume mold hologram record ingredient layer after desiccation, the film illustrated with the above-mentioned base material film can be laminated as a protection film. In this case, mold release processing of the contact surface with the volume mold hologram record ingredient layer of a laminate film may be carried out so that it may be easy to remove afterwards.

[0069] The obtained photosensitive medium for volume mold hologram record prepares a hologram record ingredient layer on a base material film. In this way, the hologram record ingredient layer concerned The hydrolysis polycondensation object with which a hydrolysis polycondensation object, or organic-inorganic hybrid polymer and the organometallic compound of organic-inorganic hybrid polymer are intermingled, A photopolymerization nature component and a photopolymerization initiator are contained as an indispensable component. The structure to which other components, such as a photopolymerization nature component and a photopolymerization initiator, entered the gap of the network of the hydrolysis polycondensation object with which a hydrolysis polycondensation object, or organic-inorganic hybrid polymer and the organometallic compound of organic-inorganic hybrid polymer are intermingled is taken.

[0070] Interference exposure can be performed to the photosensitive medium for volume mold hologram record concerning this invention by the approach learned from the former, and a volume mold hologram can be formed in it.

[0071] For example, oppose the hologram original edition to the hologram record ingredient layer of the photosensitive medium for volume mold hologram record, it is made to stick, and a volume mold hologram is formed by performing interference exposure using ionizing radiation like the light or ultraviolet rays, or an electron ray from a transparence base material film side.

[0072] Moreover, complete exposure, heating, etc. by ultraviolet rays can be suitably processed after interference exposure to a completing [ promote the refractive-index modulation by interference exposure or ]-polymerization reaction sake.

[0073] It is thought that the volume mold hologram record mechanism of the photosensitive constituent for volume mold hologram record in this invention is the same as the mechanism said from the former. That is, if interference exposure of this photosensitive constituent formed in the shape of a film is carried out, photopolymerization will be started in a part with a strong light, the concentration gradient of a photopolymerization nature compound will be made in connection with it, and the spreading diffusion of a photopolymerization nature compound will happen from a part with a weak light to a strong part. As a result, according to the strength of the light of an interference light, the roughness and fineness of a photopolymerization nature compound are made, and it appears as a difference of a refractive index. This refractive-index difference serves as an interference fringe, and a volume mold hologram is formed.

[0074] Thus, the hologram record ingredient layer of the photosensitive medium for volume mold hologram record concerning this invention produces an interference fringe by interference exposure, and turns into a hologram layer, and a volume mold hologram is obtained.

[0075] Although the refractive-index difference produced in the interference fringe of a hologram layer in this invention is considered to be the refractive-index difference of the part which contains organic-inorganic hybrid polymer which is a binder polymer at a high rate, and the part which contains a photopolymerization nature compound at a high rate Since organic-inorganic hybrid polymer can select the thing of a high refractive index, it is possible to take a large refractive-index difference with a photopolymerization nature compound, and a volume mold hologram with the large amount of refractive-index modulations (deltan) is obtained.

[0076] Although the hologram record ingredient layer of the photosensitive medium for volume mold

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

hologram record concerning this invention produces an interference fringe by interference exposure and turns into a hologram layer, this hologram layer has the network structure of the hydrolysis polycondensation object with which a hydrolysis polycondensation object, or organic-inorganic hybrid polymer and the organometallic compound of organic-inorganic hybrid polymer are intermingled like the above-mentioned hologram record ingredient layer. Therefore, since the flexible part is inserted into the chain which forms the network structure, it has the flexibility which an organic polymer has as film physical properties, the toughness which inorganic polymer has, and thermal resistance, and excels in processing suitability practically.

[0077]

[Example] 1. The production ethyl methacrylate and gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane (KBM503; Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) of organic-inorganic hybrid polymer start solution are set to 6:4 by the mole ratio, benzene was used as a solvent, the benzoyl peroxide was used as an initiator, and the polymerization was carried out under reflux for 8 hours. After reaction termination, reduced pressure drying was refined and carried out except for an unreacted object and benzene, and organic-inorganic hybrid polymer was obtained.

[0078] Organic-inorganic hybrid polymer obtained above was dissolved in the acetone, the zirconium butoxide (ORUGACHIKKUSU ZA60; Matsumoto Trading Co., Ltd. make) as water, a hydrochloric acid, and an organometallic compound was added further, and organic-inorganic hybrid polymer start solution was obtained by the sol gel reaction.

[0079] 2. The photosensitive constituent solution for volume mold hologram record of production of a volume mold hologram, next the following presentation was produced.

[0080] -[ organic ] inorganic hybrid polymer start solution produced by <the photosensitive constituent solution for volume mold hologram record>, and the above: The 100 weight sections (solid content) - Polyethylene glycol dimethacrylate (9G;) [ Shin-Nakamura Chemical ] Make : 60 weight sections and 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (IRUGA cure 184;) [ tiba SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ] Make : Two weight sections and 3-ethyl-5-[ (3-ethyl-2(3H)-benzothia ZORIRIDEN) ethylidene]-2-thioxo-4-oxazolidinone (NK-1473; Hayashibara Biochemical Laboratories, Inc. make): -- the 0.02 weight sections and methanol: -- 30 weight sections and methyl-ethyl-ketone: -- the 30 weight sections above-mentioned solution A bar coating machine is used on a polyethylene terephthalate (PET) film (Toray Industries lumiler T-60) with a thickness of 38 micrometers. It applied so that it might become 20 micrometers of desiccation thickness, and the hologram record ingredient layer of gel [ heating further ] was formed, and the photosensitive medium for volume mold hologram record was produced.

[0081] Next, the hologram record ingredient layer side of the photosensitive medium for volume mold hologram record was laminated to the mirror, incidence of the 514.5nm Ar-ion-laser light was carried out from the PET side, interference exposure was performed, and the volume mold hologram was recorded.

[0082] Next, the interference fringe was fixed by heating and the ultraviolet-rays polymerization, and the volume mold hologram was obtained. a spectrum -- as a result of calculating from an assessment result, amount of refractive-index modulations  $\delta n$  was 0.056.

[0083]

[Effect of the Invention] According to this invention, not only hologram record engine performance, such as a refractive-index difference, sensibility, and transparency, but the volume mold hologram record ingredient having the flexibility which an organic polymer has as film physical properties, the toughness which inorganic polymer has, and thermal resistance, a volume mold hologram record medium, and a volume mold hologram can be offered, and the application to a field with an extensive optical element etc. is expected.

---

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-236439

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

---

(51)Int.Cl. G03H 1/02  
C08F 2/44  
C08F 2/50  
C08F230/04  
C08F291/00  
C08G 65/08  
G03F 7/004  
G03F 7/028  
G03F 7/032

---

(21)Application number : 2001-033716

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.2001

(72)Inventor : OTAKI HIROYUKI  
YOSHIHARA TOSHIO

---

**(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING AND  
PHOTSENSITIVE MEDIUM FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a volume hologram recording material, a recording medium and a volume hologram which are excellent not only in the hologram recording performance but in various kinds of physical properties such as heat resistance, toughness and softness.

**SOLUTION:** The photosensitive composition for volume hologram recording contains organic-inorganic hybrid polymers which are prepared by copolymerization of organic metal compounds expressed by general formula (1):  $R_mM(OR')_n$  and organic monomers having ethylenically unsaturated double bonds as the structural components of the main chains, and/or their hydrolyzed polymerization condensation products photopolymerizable compounds and a photopolymerization initiator. In the formula, M is a metal atom, R is a group having ethylenic double bonds, R' is an alkyl group and  $m+n$  is the valence of the metal M.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-236439

(P2002-236439A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 2 K 0 0 8
			B 4 J 0 0 5
2/50		2/50	4 J 0 1 1
230/04		230/04	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-33716(P2001-33716)

(22) 出願日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 大滝 浩幸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積型ホログラム記録用感光性組成物及び体積型ホログラム記録用感光性媒体

## (57) 【要約】

【課題】 ホログラム記録性能だけでなく、耐熱性、強靱性、柔軟性などの様々な物理的性質にも優れた体積型ホログラム記録材料、記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供する。

【解決手段】 主鎖構成成分として下記一般式 (1) で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物である。

$$R_m M (OR')_n \quad \text{一般式 (1)}$$

(Mは金属原子、Rはエチレン性二重結合含有基、R'はアルキル基を表し、m+nは金属Mの価数である。)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有することを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物。

$R_mM(OR')_n$  一般式(1)

(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1~10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【請求項2】 更に、下記一般式(2)で表記される有機金属化合物を含有することを特徴とする、請求項1記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

$M'R''n'$  一般式(2)

(上記式において、M'は金属原子、R''は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。n'は金属M'の価数である。)

【請求項3】 前記加水分解重縮合物が、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物と下記一般式(2)で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物であることを特徴とする、請求項1記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

$M'R''n'$  一般式(2)

(上記式において、M'は金属原子、R''は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。n'は金属M'の価数である。)

【請求項4】 更に、増感色素を含有することを特徴とする、請求項1~3いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項5】 前記光重合性化合物が付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、かつ、前記光重合開始剤がラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項1~4いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項6】 前記光重合性化合物がカチオン重合可能なモノマーであり、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項1~4いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項7】 前記請求項1~6いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物の皮膜を基材上に設け

2

たことを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項8】 主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物と、光重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有する体積型ホログラム記録材料層を基材上に設けたことを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

$R_mM(OR')_n$  一般式(1)

(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1~10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【請求項9】 前記体積型ホログラム記録材料層に含有される加水分解重縮合物は、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物と下記一般式(2)で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物であることを特徴とする、請求項8記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。

$M'R''n'$  一般式(2)

(上記式において、M'は金属原子、R''は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。n'は金属M'の価数である。)

【請求項10】 前記体積型ホログラム記録材料層が、更に、増感色素を含有することを特徴とする、請求項8又は9記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項11】 前記光重合性化合物が付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、かつ、前記光重合開始剤がラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項8~10いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項12】 前記光重合性化合物がカチオン重合可能なモノマーであり、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項8~10いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は体積型ホログラムを記録できる新規感光性組成物、それを用いた体積型ホログラム記録媒体、及び、当該記録媒体を用いて作製した体積型ホログラムに関する。

【0002】

【従来の技術】体積型ホログラムを製造するための感光性組成物としては、デュポン社のオムニデックスシリーズが唯一量産レベルで市販されている。この材料はラジ

カル重合モノマーとバインダーポリマー、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とするが、ラジカル重合モノマーとバインダーポリマーの屈折率差を利用したものである。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物を干渉露光すると、光が強い部分にてラジカル重合が開始され、それに伴いラジカル重合モノマーの濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分にラジカル重合モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、ラジカル重合モノマーの疎密ができ、屈折率の差として現れる。この材料系は現状報告されている体積型ホログラム用フォトポリマーとしては最も性能は良いが、耐熱性、透明性に問題が指摘されている。

【0003】また、ラジカル重合とカチオン重合を併用した材料系が報告されている。例えば特許第2873126号では、高屈折率ラジカル重合性モノマーとしてジアリルフルオレン骨格を有するモノマー及び該ラジカル重合性モノマーより屈折率が小さいカチオン重合性モノマーを使用した系が開示されている。この系では、ホログラム露光時にラジカル重合により高屈折率成分が重合し、次いで定着露光でカチオン重合により像を固定する。

【0004】また、カチオン重合を利用した材料系が、例えばUSP5759721等が開示されている。この材料系ではラジカル重合系における酸素阻害がないという利点があるが、カチオン重合の感度(Photospeed)は悪く、また、長波長領域に感度を持たせることが困難という問題がある。

【0005】また、特許第2953200号には、無機物質ネットワークと光重合性モノマーを併用した材料系が開示されている。ネットワークを形成し得る無機材料をバインダーとして用いる場合には、耐熱性、対環境性、機械強度に優れると共に、光重合性の有機モノマーとの屈折率差を大きく取れるという利点があるが、この材料系で形成したホログラム記録膜はどちらかと言えば脆くて、柔軟性や加工適性、コーティング適性に劣るという問題、及び、無機バインダーと有機モノマーの相溶性が良くないので、均一な塗工材料を調製するのが困難だという問題がある。

【0006】同特許第2953200号には、無機物質ネットワーク中に有機基を導入することによって無機バインダーに柔軟性を付与し、ホログラム記録膜の脆さを改善することも開示されている。しかし、同特許第2953200号は、側鎖に有機部を有する有機金属化合物又は有機モノマーと重合可能な官能基を有する有機金属化合物を加水分解、重縮合することによって無機ネットワーク中に有機基を導入することが開示されているだけである。すなわち、同特許第2953200号の開示によれば、無機ネットワークのネットワーク構造自体は無機化合物が相互に連結した鎖により構成され、有機基は無機ネットワークのネットワーク構造にペンダント状の

側鎖として導入されるだけなので、無機ネットワークの剛直な構造を本質的に変化させるものではない。

【0007】また、特表2000-508783号では、固体マトリックスに金属超微粒子を分散した材料がホログラム記録材料として開示されているが、マトリックスに流動性を持たせる必要があり、固形性が悪く問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】体積型ホログラム記録膜を形成するために様々な材料系が開示されているが、光学素子等の広範な分野への応用を視野に入れると十分ではなく、屈折率差、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでなく、耐熱性、膜強度、対環境性、機械強度、柔軟性、加工適性、コーティング適性などの物理的性質を含む諸性能を十分に満たす材料系が要望されている。

【0009】本発明は、上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、諸性能に優れたホログラム記録材料、それを用いた体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴としている。

【0011】 $RmM(OR')_n$  一般式(1)  
(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1~10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【0012】バインダーポリマーとして上記の有機-無機ハイブリッドポリマー又はその部分的加水分解重縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布してから加水分解、重縮合するか、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布し、乾燥させることによって、諸性能に優れたホログラム記録材料層が形成され、体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。

【0013】このようにして得られる本発明の体積型ホログラム記録用感光性媒体は、主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物と、光重合性化合物と、光重合開始剤とを

少なくとも含有する体積型ホログラム記録材料層を基材上に設けたことを特徴としている。

【0014】 $RmM(OR')n$  一般式(1)

(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1~10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【0015】そして、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は干渉露光により干渉縞を生じてホログラム層となり、体積型ホログラムが得られる。

【0016】本発明においては、バインダーポリマーとして有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物を用いるが、この有機-無機ハイブリッドポリマーとしては高い屈折率のものを選定することができるので、光重合性化合物との屈折率差を大きくとることが可能であり、屈折率変調量( $\Delta n$ )の大きい体積型ホログラムが得られる。

【0017】また、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材フィルム上に塗工して形成したホログラム記録材料層、及び、そこに干渉露光を行って干渉縞を生じさせて得られるホログラム層は、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物により形成されたネットワーク構造の間隙に光重合性成分や光重合開始剤などの他の成分が入り込んだ構造をとっている。従って、ネットワーク構造を形成する連鎖内に柔軟な部分が挿入されているので、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性、無機ポリマーの持つ強靱性、耐熱性を併せ持ち、実用上、加工適性に優れている。

【0018】本発明の一態様において、体積型ホログラム記録用感光性組成物は、下記一般式(2)で表記される有機金属化合物を含有することを特徴とする。

【0019】 $M'R''n'$  一般式(2)

(上記式において、M'は金属原子、R''は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。n'は金属M'の価数である。)

【0020】また、別の態様において、体積型ホログラム記録用感光性組成物は、前記加水分解重縮合物として、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物と上記一般式(2)で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物が配合されている。

【0021】これらの態様に属する体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いて体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製する場合には、前記体積型ホログラム記録材料層は、バインダーとして、前記有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物と上記

一般式(2)で表記される有機金属化合物との加水分解重縮合物を含有する。

【0022】上記有機金属化合物を配合することにより、バインダーと光重合性化合物の屈折率差を向上させることができる。また、有機金属化合物は、有機-無機ハイブリッドポリマーと共にネットワークを形成するため、バインダーの屈折率を上げるだけでなく、膜の強靱性、耐熱性を向上させる効果もある。

【0023】

10 【発明の実施の形態】本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる有機-無機ハイブリッドポリマー及び/又はその加水分解重縮合物、光重合性化合物、及び、光重合開始剤を必須成分として含有し、必要に応じて、有機金属化合物や増感色素などの他の成分を含有するものである。

【0024】 $RmM(OR')n$  一般式(1)

20 (上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1~10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【0025】バインダーポリマーとして上記の有機-無機ハイブリッドポリマー又はその部分的加水分解重縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布してから加水分解、重縮合するか、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解縮合物を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物を基材上に塗布し、乾燥させることによって、諸性能に優れたホログラム記録材料層が得られる。

【0026】有機-無機ハイブリッドポリマーは、主鎖構成成分として少なくとも下記一般式(1)

$RmM(OR')n$  一般式(1)

(上記式において、Mは金属原子、Rは同一でも異なってもよく炭素数1~10のエチレン性二重結合含有基、R'は同一でも異なってもよく炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は金属Mの価数、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)で表記される有機金属化合物とエチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとを共重合させてなる共重合体、好ましくはランダム共重合体である。

【0027】一般式(1)において、金属原子Mとしては、例えば、Si、Ti、Zr、Zn、In、Sn、Al、Se等が用いられる。金属としてSiを使用する場合の化合物としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリアリルオキシシラン、ビニルトetraエトキシシラン、ビニルトetraメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリ

メトキシシラン等が例示される。

【0028】また、エチレン性不飽和二重結合を有する有機モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0029】有機-無機ハイブリッドポリマーは、一般式(1)で表される有機金属化合物のエチレン性二重結合含有基と、有機モノマーのエチレン性不飽和二重結合とを一般的な方法で付加重合反応させることにより製造できる。例えば、有機金属化合物と有機モノマーとをベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類などの溶剤に投入し、さらに過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリルなどの重合開始剤を添加し、加熱しながらラジカル重合させた後、溶剤を除去することによって有機-無機ハイブリッドポリマーを製造することができる。

【0030】この有機-無機ハイブリッドポリマーをゾル-ゲル反応により加水分解、重縮合すると、有機-無機ハイブリッドポリマーの異なる分子又は同一分子内の有機金属化合物部分が架橋し、ネットワーク(網目構造)を形成する。このネットワーク構造は、有機金属化合物由来の主鎖成分と有機モノマー由来の主鎖成分との連鎖により構成されている。従って、無機化合物のみ連鎖したネットワーク上に有機基を側鎖としてペンダント状に導入する特許第2953200号開示の無機バインダーポリマーとは構造的に異なっており、有機-無機ハイブリッドポリマーはネットワークを構成する連鎖内に柔軟な部分が挿入されているので、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性と共に無機ポリマーの持つ強靱性や耐熱性を併せ持ち、実用上、特許第2953200号開示のものとは比べて、より加工適性に優れている。

【0031】また、有機-無機ハイブリッドポリマーは、従来の有機ポリマーバインダーと比べて屈折率の高い材料を選定することが可能である。ホログラム性能の指標の一つにKogelnik理論により計算される屈折率変調量( $\Delta n$ )がある。 $\Delta n$ は感材中に入射した干渉光に応じて形成される屈折率分布における屈折率差を示すものであるが、この $\Delta n$ が大きい程、優れたホログラムとなる。従来の有機ポリマーバインダーよりも屈折率の高いバインダーとして有機-無機ハイブリッドポリマーを選定することにより、後述する屈折率変調成分としての光重合性化合物との屈折率差を大きく取ることができるので、Kogelnik理論により計算される屈折率変調量( $\Delta n$ )が大きくなり、性能面で有利である。

【0032】さらに、有機-無機ハイブリッドポリマーは、有機モノマーから誘導される主鎖構成成分を含有しているので光重合性化合物に対する相溶性が良好であ

り、バインダーとして無機化合物を用いる場合と比べて、体積型ホログラム記録用感光性組成物を均一な塗工液に調製し易い。

【0033】本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダーポリマーとして、前記有機-無機ハイブリッドポリマーの部分的な又は完全な加水分解縮合物を用いても良いし、有機-無機ハイブリッドポリマーとその部分的又は完全加水分解縮合物との混合物を用いても良い。

10 【0034】本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダーポリマーとして、用途に応じて、前記有機-無機ハイブリッドポリマーと各種有機ポリマーとを混合して用いてもよい。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル又はそれらの部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその部分加水分解物、ポリビニルアルコール又はその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも一つを重合成分とする共重合体を例示することができる。

30 【0035】また、更にバインダーと光重合性化合物の屈折率差を向上させるため、下記一般式(2)で表記される有機金属化合物を、体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加することもできる。

【0036】 $M' R'' n'$  一般式(2)

(上記式において、 $M'$ は金属原子、 $R''$ は同一でも異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下、好ましくは4以下のアルキル基、アルコキシ基若しくはアシルオキシ基、又は、ヒドロキシ基であり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。 $n'$ は金属 $M'$ の価数である。)

40 【0037】一般式(2)において、金属原子 $M'$ としては、例えば、Si, Ti, Zr, Zn, In, Sn, Al, Se等が用いられる。高屈折率型のバインダーと低屈折率型の光重合性化合物とを組み合わせる場合には、両者の屈折率差を上げるため、金属( $M'$ )は出来るだけ高い屈折率を持つものを使用するのが好ましい。そのような金属化合物としては、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリn-プロポキシアルミニウム、トリn-ブトキシアルミニウム、トリsec-ブトキシアルミニウム、トリtert-ブトキシアルミ

ニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ $n$ -ブトキシジルコニウム、テトラ $sec$ -ブトキシジルコニウム、テトラ $tert$ -ブトキシジルコニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ $n$ -プロポキシチタン、テトラ $n$ -ブトキシチタン、テトラ $sec$ -ブトキシチタン、テトラ $tert$ -ブトキシチタンや、これらとアセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アルカノールアミン類、グリコール類、又は、それらの誘導体との錯体等を例示できる。

【0038】一般式(2)で表記される有機金属化合物を体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加すると、水、酸触媒の存在下でゾルゲル反応により、上記有機無機ハイブリッドポリマーと共にネットワークを形成するため、バインダーの屈折率を上げるだけでなく、膜の強靱性、耐熱性を向上させる効果もある。

【0039】有機無機ハイブリッドポリマーと一般式(2)で表される有機金属化合物は、通常、両者を混合後に加水分解、重縮合させることにより、両者が混在するネットワークを形成するが、原理的には、いずれか一方又は両方を部分加水分解重縮合させてから混合し、混合後さらに加水分解、重縮合させることによって両者が混在するネットワークを形成することが可能である。

【0040】光重合性化合物は、干渉露光時に強露光部の屈折率を変調させて干渉縞を形成するための成分(屈折率変調成分)である。光重合性化合物としては、当該光重合性化合物を重合させて得られる重合体の屈折率が上記有機無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物と屈折率が異なるもの、好ましくは両者の屈折率差が1.0以上となるものを用いる。

【0041】光重合性化合物としては、光ラジカル重合性化合物や光カチオン重合性化合物を用いることができる。光ラジカル重合性化合物としては、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を持つ化合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

【0042】具体例として、次のような不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーが挙げられる。すなわち、アクリル酸エステルのモノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジ

アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-( $p$ -クロロフェノキシ)エチルアクリレート、 $p$ -クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの(2-アクリロキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、 $o$ -ビフェニルメタクリレート、 $o$ -ビフェニルアクリレートなどがある。

【0043】さらにメタクリル酸エステルのモノマーとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス- $[p$ -(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス- $[p$ -(アクリロキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2,2-ビス-(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

【0044】光カチオン重合性化合物としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられる。具体例として、エポキシ環含有化合物を挙げると、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド



等がある。

【0045】光重合性化合物としては、干渉露光後に有機-無機ハイブリッドポリマーとの屈折率差ができるだけ大きくなるものを用いるのが好ましい。有機-無機ハイブリッドポリマー及びその加水分解重縮合物の屈折率は、金属成分によって相違し、一般式(1)の有機金属化合物として有機ケイ素化合物を用いる場合には屈折率が非常に小さくなるので、それよりもできるだけ屈折率が大きい光重合性化合物を用いるのが好ましく、一般式

(1)の有機金属化合物として有機チタン化合物や有機ジルコニウム化合物を用いる場合には屈折率が非常に大きくなるので、それよりもできるだけ屈折率が小さい光重合性化合物を用いるのが好ましい。

【0046】本発明においては、高屈折率の有機-無機ハイブリッドポリマーをバインダーポリマーとして選定し易いので、そのような高屈折率の有機-無機ハイブリッドポリマーと組み合わせて屈折率の低い光重合性化合物を用いることによって、屈折率差を大きく取ることができ、特に好ましい。屈折率が小さい光重合性化合物としては、次のような屈折率1.49以下の光重合性化合物を例示できる：ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の脂肪族系モノマー；及び、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（ビスコート17FM；大阪有機化学製）、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート（ビスコート8FM；大阪有機化学製）、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エチルメタクリレート（M-3420；ダイキン製）、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート（M-2020；ダイキン製）、3-（1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロニロキシ）-1, 2-エポキシプロパン（E-5844；ダイキン製）、1, 4-bis（2', 3'-エポキシプロピル）-パーフルオロ-n-ブタン（E-7432；ダイキン製）等の含フッ素系モノマー。

【0047】光重合性化合物としては、上記に例示された化合物のオリゴマータイプやポリマータイプのものも使用することが可能である。

【0048】光重合開始剤は、光重合性化合物の干渉露光による重合を開始又は促進するために用いられ、重合反応の形式に合わせて、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤などの中から適宜選択して用いる。

【0049】光ラジカル重合開始剤としては1, 3-ジ（t-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス（t-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、

2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等を例示することができる。

【0050】光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、例えば、（ $\eta^6$ -ベンゼン）（ $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）鉄（II）、シラノール-アルミニウム錯体等を例示することができる。

【0051】光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより開始剤が容易に分解されるので好ましい。

【0052】ホログラムの記録には可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー（458nm、488nm、514.5nm）、クリプトンイオンレーザー（647.1nm）、YAGレーザー（532nm）等からのレーザー光が使用されるが、各レーザー光波長における感度を向上させる目的として、増感色素を添加することができる。

【0053】増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が例示される。可視光領域に吸収波長を有する増感色素は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程、加熱や紫外線照射により分解等により無色になるものが好ましい。

【0054】光重合性化合物は、バインダーポリマーである有機-無機ハイブリッドポリマー100重量部に対して10~1000重量部、好ましくは10~100重量部の割合で使用される。

【0055】光重合開始剤は、バインダーポリマー100重量部に対して1~10重量部、好ましくは5~10重量部の割合で使用される。

【0056】必要に応じて配合される一般式(2)の有機金属化合物は、バインダーポリマー100重量部に対して10~100重量部、好ましくは20~70重量部の割合で使用される。

【0057】増感色素は、バインダーポリマー100重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部の割合で使用される。

【0058】上記したような各材料を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソ

ルブアセテート、酢酸エチル、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤に溶解することにより、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物としての塗布液を調製することができる。ただし、光重合性化合物が常温で液状の場合には、塗工溶剤の使用量を減らすことができ、塗工溶剤が全く必要ない場合もある。

【0059】上記塗布液は、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター等の方法により適切な基材フィルムに塗布する。体積型ホログラム材料層の厚みは1~100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~40  $\mu\text{m}$ とするのが良い。

【0060】体積型ホログラム記録用感光性媒体の基材フィルムとしては、透明性を有するものであり、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン-ビニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては2~200  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~50  $\mu\text{m}$ である。

【0061】体積型ホログラム記録用感光性組成物の加水分解重縮合反応（ゾルゲル反応）は、基材フィルムに塗布する前又は塗布した後の任意のタイミングで、適量の水の存在下、-10℃~35℃、好ましくは0℃~25℃で15分~12時間放置することにより容易に進行、完了させることができる。

【0062】上記の加水分解重縮合においては触媒を用いることが好ましい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸が好ましく、これらの酸を0.001~20.00N、好ましくは0.005~5.00N程度の水溶液として用いることができる。

【0063】体積型ホログラム記録用感光性媒体は、体積型ホログラム記録用感光性組成物の塗工液を基材フィルムに塗工し、塗工膜を十分に加水分解、重縮合させた後、乾燥させ、体積型ホログラム記録用感光性組成物の皮膜（体積型ホログラム記録材料層）を形成することで得られる。

【0064】また、体積型ホログラム記録用感光性組成物の塗工液を、部分的に又は完全に加水分解、重縮合させた後、適切な基材フィルムに塗工し、乾燥させることによっても体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。

【0065】バインダーポリマーである有機-無機ハイ

ブリッドポリマーは、予め加水分解、重縮合させてから他の材料と混合しても良い。

【0066】補助バインダーとして一般式(2)の有機金属化合物を用いる場合には、有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物を加水分解、重縮合させてから他の材料と混合しても良い。さらに変形例としては、有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物の一方又は両方を、予め単独で部分的加水分解、重縮合させてから、それらを他の成分と混合して塗工液を調製し、塗工後に完全に重縮合させても良い。

【0067】加水分解、重縮合反応に必要な水、及び酸やアルカリなどの触媒は、溶剤中に各材料と同時に配合しても良いし、後から添加しても良い。例えば、塗工後に加水分解、重縮合を行う場合には、塗工直前に塗工液中に添加してもよく、また、塗工前に加水分解、重縮合を行う場合には、加水分解、重縮合反応を行う直前に添加しても良い。

【0068】また、乾燥後の体積型ホログラム記録材料層に粘着性がある場合、保護フィルムとして、上記基材フィルムで例示されているフィルムをラミネートすることができる。この場合、ラミネートフィルムの体積型ホログラム記録材料層との接触面は、後から剥がしやすいように離型処理されていても良い。

【0069】こうして得られた体積型ホログラム記録用感光性媒体は基材フィルム上にホログラム記録材料層を設けたものであり、当該ホログラム記録材料層は、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物又は有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物とが混在する加水分解重縮合物、光重合性成分、及び、光重合開始剤を必須成分として含有し、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物又は有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物とが混在する加水分解重縮合物のネットワークの間に光重合性成分や光重合開始剤などの他の成分が入り込んだ構造をとっている。

【0070】本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体には、従来から知られている方法により干渉露光を行って体積型ホログラムを形成することができる。

【0071】例えば、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層にホログラム原版を向き合わせて密着させ、透明基材フィルム側から可視光、或いは紫外線や電子線のような電離放射線を用いて干渉露光を行うことにより体積型ホログラムが形成される。

【0072】また、干渉露光による屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させるのために、干渉露光後に紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。

【0073】本発明における体積型ホログラム記録用感光性組成物の体積型ホログラム記録メカニズムは、従来から言われているメカニズムと同様であると考えられる。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物

を干涉露光すると、光が強い部分にて光重合が開始され、それに伴い光重合性化合物の濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分に光重合性化合物の拡散移動が起こる。結果として干涉光の光の強弱に応じて、光重合性化合物の疎密ができ、屈折率の差として現れる。この屈折率差が干涉縞となり、体積型ホログラムが形成される。

【0074】このようにして本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は干涉露光により干涉縞を生じてホログラム層となり、体積型ホログラムが得られる。

【0075】本発明においてホログラム層の干涉縞に生じた屈折率差はバインダーポリマーである有機-無機ハイブリッドポリマーを高い割合で含有する部分と光重合性化合物を高い割合で含有する部分との屈折率差と考えられるが、有機-無機ハイブリッドポリマーは高い屈折率のものを選定することができるので、光重合性化合物との屈折率差を大きくとることが可能であり、屈折率変調量( $\Delta n$ )の大きい体積型ホログラムが得られる。

【0076】本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は干涉露光により干涉縞を生じてホログラム層となるが、このホログラム層は上記したホログラム記録材料層と同様に、有機-無機ハイブリッドポリマーの加水分解重縮合物又は有機-無機ハイブリッドポリマーと有機金属化合物とが混在する加水分解重縮合物のネットワーク構造を有している。従って、ネットワーク構造を形成する連鎖内に柔軟な部分が挿入されているので、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性、無機ポリマーの持つ強靱性、耐熱性を併せ持ち、実用上、加工適性に優れている。

【0077】

【実施例】1. 有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶液の作製

メタクリル酸エチルと $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM503; 信越化学工業(株)製)をモル比で6:4とし、溶媒としてベンゼン、開始剤として過酸化ベンゾイルを用い、還流下で8時間重合させた。反応終了後、未反応物及びベンゼンを除いて精製し、減圧乾燥して有機-無機ハイブリッドポリマーを得た。

【0078】上記で得た有機-無機ハイブリッドポリマーをアセトンに溶解し、更に水、塩酸及び有機金属化合物としてのジルコニウムブトキシド(オルガチックスZ

A60; (株)マツモト交商製)を添加し、ゾルゲル反応により有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶液を得た。

【0079】2. 体積型ホログラムの作製

次に、下記組成の体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を作製した。

【0080】<体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液>

・上記で作製した有機-無機ハイブリッドポリマー出発溶液: 100重量部(固形分)

・ポリエチレングリコールジメタクリレート(9G; 新中村化学工業(株)製): 60重量部

・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュア184; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製): 2重量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン(NK-1473; (株)林原生物化学研究所製): 0.02重量部

・メタノール: 30重量部

・メチルエチルケトン: 30重量部

上記溶液を、厚さ38 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ製ルミラーT-60)上にバーコーターを使用して、乾燥膜厚20 $\mu$ mとなるように塗布し、さらに加熱することでゲル状のホログラム記録材料層を形成し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

【0081】次に、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層側をミラーにラミネートし、PET側から514.5nmアルゴンイオンレーザ光を入射して干涉露光を行い、体積型ホログラムを記録した。

【0082】次に、加熱、紫外線重合により干涉縞を固定し、体積型ホログラムを得た。分光評価結果から計算した結果、屈折率変調量 $\Delta n$ は0.056であった。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、屈折率差、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでなく、膜物性として有機ポリマーの持つ柔軟性、無機ポリマーの持つ強靱性、耐熱性を併せ持つ体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供することができ、光学素子等の広範な分野への応用が期待される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08F 291/00

C08G 65/08

識別記号

FI

C08F 291/00

C08G 65/08

マークド(参考)

(10)

特開2002-236439

G O 3 F    7/004        5 0 1  
                             5 0 3  
                             5 2 1

7/028

7/032

G O 3 F    7/004

5 0 1  
5 0 3 Z  
5 2 1

7/028

7/032

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AA13 AB14  
                             AC08 AD01 BC13 BC42 BH05  
                             BJ10 CB08 CB41 CC20  
                             2K008 AA00 AA11 DD13 FF17  
                             4J005 AA04 BB02  
                             4J011 PA25 PA29 PA69 QA03 QA13  
                                     QA23 QA24 QA32 QA34 QA39  
                                     QA45 QA46 QB13 QB16 SA21  
                                     SA78 UA01 UA02 UA03 UA06  
                                     VA01 WA01  
                             4J100 AJ02Q AL02Q AL08P AP16P  
                                     BA75P BA89P BA93P BA94P  
                                     BA95P BA96P CA04 JA38